Requested document:

JP2004179644 click here to view the pdf document

PHOSPHOR LAMINATION AND LIGHT SOURCE USING THE SAME

Patent Number:

Publication date:

2004-06-24

Inventor(s):

4

NAITO TAKAHIRO; TAMAOKI HIROTO

Applicant(s):

NICHIA KAGAKU KOGYO KK

Requested Patent:

☐ JP2004179644

Application Number: JP20030380788 20031111

Priority Number(s): JP20030380788 20031111; JP20020328938 20021112

IPC Classification:

H01L33/00; C09K11/02; C09K11/08; C09K11/59; C09K11/80

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphor lamination, in which two types of phosphor layers are laid on a semiconductor light-emitting element, such as an LED or an LD to enhance color rendering properties, with enhanced luminous efficiency and reduced the deterioration of the phosphor layers by adjusting the mixture of a diffusing agent, a binder resin, and a phosphor in each phosphor layer, and to provide a white light-emitting device or the like, using the phosphor lamination.

SOLUTION: In this phosphor lamination, a first phosphor layer and a second phosphor layer which includes a phosphor emitting a fluorescent light of a wavelength shorter than that of the fluorescent light emitted by the phosphor in the first phosphor layer are laid on a semiconductor light-emitting element such as an LED or an LD. In the lamination structure, where the first phosphor layer is positioned closer to the semiconductor light-emitting element than the second phosphor layer, the blending quantity or the refractive index of the diffusing agent and/or the binder resin in the first and second phosphor layers is adjusted.

COPYRIGHT: (C)2004, JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特**期2004-179644** (P2004-179644A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int.C1. ⁷	FI		テーマコード(参考)		
HO1L 33/00	HO1L	33/00	N	4 H O O 1	
CO9K 11/02	CO9K	11/02		5F041	
CO9K 11/08	CO9K	11/08	G		
CO9K 11/59	CO9K	11/08	J		
CO9K 11/80	CO9K	11/59	CQH		
	審査請求 未	請求 請求項	iの数 13 O L	(全 27 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2003-380788 (P2003-380788)	(71) 出願人			
(22) 出願日	平成15年11月11日 (2003.11.11)		日亜化学工業		
(31) 優先權主張番号				上中町岡491	番地100
(32) 優先日	平成14年11月12日 (2002.11.12)	(74) 代理人		nate 13 /	
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(= a) 115 === 1	弁理士 豊栖	康弘	
		(74) 代理人		A	
		(=0) TO EE ++	弁理士 石井	久天	
		(72) 発明者	内藤 隆宏	1 mg (F) 4 O 1	Latt. 1 0 0
				上中町岡491	番地100
		(70) PO 80 at	日亜化学工業	株式会社内	
		(72) 発明者	玉置 寛人	L	1 455 144 1 0 0
				上中町岡491	番地 100
			日亜化学工業	你式云在闪	
				月	段終頁に続く

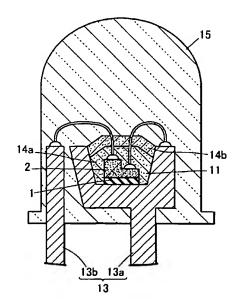
(54) 【発明の名称】 蛍光体積層構造及びそれを用いる光源

(57)【要約】

【課題】 LEDもしくはLD等の半導体発光素子上に 二種類の蛍光体層を積層することによって演色性を高め るように積層した蛍光体積層構造において、それぞれの 蛍光体層中に、拡散剤、パインダー樹脂、及び蛍光体を 調整して配合し、発光効率を高め、蛍光体層の劣化を抑 えた蛍光体積層構造及びそれを用いた白色等発光装置を 提供することを目的とする。

【解決手段】 LEDもしくはLD等の半導体発光素子上に、第1の蛍光体層と、第1の蛍光体層中の蛍光体の 波長より短い蛍光を発する蛍光体を含有する第2の蛍光体層とを少なくとも積層してなる蛍光体積層構造であって、前記第1の蛍光体層を前記第2の蛍光体層よりも前記半導体発光素子に近い方に配置した積層構造にあいて、前記第1及び第2の蛍光体層中の拡散剤及び/又はパインダー樹脂の配合量もしくは屈折率を調節する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体発光素子上に、蛍光体、拡散剤、及びパインダー樹脂からなる蛍光体層を複数層積層してなり、前記半導体発光素子に近い方の第1の蛍光体層が、前記半導体発光素子から遠い方の第2の蛍光体層より波長の長い蛍光を発する蛍光体を含んでなる蛍光体積層構造であって、

前記第1の蛍光体層は、前記第2の蛍光体層に含まれる拡散剤と同等または屈折率の大きり拡散剤を含み、その配合量が前記第2の蛍光体層より多りことを特徴とする蛍光体積層構造。

【請求項2】

前記第1の蛍光体層は、前記半導体発光素子の少なくとも一部を被覆し、前記第2の蛍光体層は、該第1の蛍光体層と半導体発光素子の少なくとも一部とを被覆する請求項1に記載の蛍光体積層構造。

【請求項3】

前記拡散剤は、 SiO_2 、 AI_2O_3 、 Zr_2O_3 、 $及びY_2O_3$ 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 $CaCO_3$ からなる酸化物群から選択される少なくとも1種である請求項1または2に記載の蛍光体積層構造。

【請求項4】

第1及び第2の蛍光体層中の拡散剤の種類が異なり、前記第1の蛍光体層中の拡散剤の屈折率が、前記第2の蛍光体層中の拡散剤の屈折率より大きい請求項1乃至3に記載の蛍光体積層構造。

【請求項5】

第1及び第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の種類が異なり、前記第1の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率が、前記第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率より大きいことを特徴とする請求項1乃至4に記載の蛍光体積層構造。

【請求項6】

パインダー樹脂はエポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂、シリコーン樹脂、ユリア樹脂からなる群から選ばれる請求項1乃至5に記載の蛍光体積層構造。

【請求項7】

前記第1及び第2の蛍光体層中の拡散剤が同一であって、前記第1の蛍光体層中の拡散剤の配合量が、第2の蛍光体層中の拡散剤の配合量より多くしてなる請求項1乃至6に記載の蛍光体積層構造。

【請求項8】

第1及び第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の種類が同一であり、前記第1の蛍光体層を形成するパインダー樹脂と拡散剤との屈折率差が、前記第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂と拡散剤との屈折率差より大きいことを特徴とする請求項1乃至7に記載の蛍光体積層構造。

【請求項9】

第1及び第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の種類が異なり、前記第1の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率が、前記第2の蛍光体層を形成するのパインダー樹脂の屈折率より大きく、かつ、前記第1の蛍光体層を形成するパインダー樹脂と拡散剤の屈折率差が、前記第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂と拡散材の屈折率差より大きいことを特徴とする請求項1乃至8に記載の蛍光体積層構造。

【請求項10】

第1及び第2の蛍光体層中の拡散剤及び/又はパインゲー樹脂の種類が異なり、第1の 蛍光体層中の拡散剤とパインゲー樹脂との平均屈折率が、第2の蛍光体層中の拡散剤とパ インゲー樹脂との平均屈折率より大きいことを特徴とする請求項1乃至9に記載の蛍光体 積層構造。

【請求項11】

青色が発光可能な半導体発光素子上に、蛍光体、拡散剤、及びパインター樹脂がらなる

10

20

40

蛍光体層を複数積層してなる光源において、

前記半導体発光素子に近い方の第1の蛍光体層はシリコンナイトライド系蛍光体であって、前記半導体発光素子がらより遠い方の第2の蛍光体層より波長の長い蛍光を発する蛍光体は少なくともアルミニウムが一ネット系蛍光体である光源であり、

前記第1の蛍光体層は、前記第2の蛍光体層に含まれる拡散剤と同等または屈折率の大きい拡散剤を含み、その配合量が前記第2の蛍光体層より多いことを特徴とする光源。

【請求項12】

前記第一の蛍光体層は、前記半導体発光素子の主面の少なくとも一部を被覆し、前記第二の蛍光体層は、該第一の蛍光体層と半導体発光素子の側面方向とを被覆する請求項11 に記載の光源。

【請求項13】

紫外線を発することができる半導体発光素子上に、蛍光体、拡散剤、及びパインダー樹脂がらなる蛍光体層を複数層積層してなる光源において、

前記半導体発光素子に近り方の第1の蛍光体層は、紫外励起赤色発光蛍光体を含み、前記第2の蛍光体層は紫外励起緑色発光蛍光体を含み、かつ、前記第3の蛍光体層は紫外励起青色発光蛍光体を含み、

前記第1の蛍光体層は、前記第2の蛍光体層に含まれる拡散剤と同等または屈折率の大きい拡散剤を第2の蛍光体層より多く含み、前記第2の蛍光体層は、前記第3の蛍光体層に含まれる拡散剤と同等または屈折率の大きい拡散剤を第3の蛍光体層より多く含むことを特徴とする光源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、半導体発光素子(発光ダイオードもしくはレーザーダイオード等)を有する 蛍光体積層構造及びされを用いる光源に関する。

[0002]

尚、本明細書においては、LEDもしくはLDチップそのものは「発光素子」もしくは「半導体発光素子」と呼び、LEDもしくはLDチップ、前記チップ上に積層された蛍光体、及び電極などの光学装置を含む発光装置全体を「発光装置」「光源」と呼ぶことにする。

【背景技術】

[0003]

白色系の混色光を発する光源は、低電圧駆動、小型軽量化、耐久性、長寿命などの長所を有し、次世代の省エネルギー照明源として、また、車載の表示光源や携帯電話表示部の パックライトとして脚光を浴びている。

[0004]

【特許文献1】特開2000-31532号公報

10

20

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

しかしながら、上記従来の構造上の改善策は抜本的でなり。すなわち、例え蛍光体層厚みを均一に形成できても蛍光体の層中の分布の不均一性に基づく色むらの発生は解決できなり。

[0006]

したがって、本発明者らは複数の蛍光体層を積層する場合に膜厚、蛍光体の層中の不均一性に基づく、色むらを解消すべく、鋭意検討の結果、蛍光体層を積層する構造の場合、各層の拡散効率を調整することにより、色むらだけでなく、全体としての.輝度向上を達成できることを見出した。

[0007]

したがって、本発明の第1の目的は、蛍光体層を積層する場合の色むちを解消するとと もに、全体としての輝度の向上を図ることができる蛍光体積層構造を提供することにある

[0008]

さらに、本発明の第2の目的は、青色または紫外発光可能な半導体発光素子上に、複数の蛍光体層を積層して光源とする場合に、色むらによる品質の低下がなく、輝度の向上を図れる光源を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0009]

上記第1の目的は、半導体発光索子上に、蛍光体、拡散剤、及びパインダー樹脂からなる蛍光体層を複数層積層してなり、前記半導体発光索子に近い方の第1の蛍光体層が、前記半導体発光索子から遠い方の第2の蛍光体層より波長の長い蛍光を発する蛍光体を含んでなる蛍光体積層構造であって、前記第1の蛍光体層は、前記第2の蛍光体層に含まれる拡散剤と同等または屈折率の大きい拡散剤を含み、その配合量が前記第2の蛍光体層によりなりとを特徴とする蛍光体積層構造により達成される。また、前記第一の蛍光体層は、前記半導体発光索子の少なくとも一部を被覆し、前記第二の蛍光体層は、該第一の蛍光体層と半導体発光索子の少なくとも一部とを被覆することが好ましい。

[0010]

前記波長変換中の大きり第1の蛍光体層中の拡散材の拡散効果を第2の蛍光体層よりも多くすることにより、色むらがなく、しかも輝度及び効率を向上させることができるからである。その作用機能の詳細は不明であるが、波長変換中の大きり第1層の拡散効率を高めることにより、第1層だけでなく、第2層における効率のより波長変換が達成できるものと思われる。

[0011]

具体的には、前記拡散剤は、SiO₂、Al₂О₃、TiO₂、B₂О₃、区と₂О₃、Υ₂О₃及びCのCО₃からなる酸化物から選択される少なくとも1種であることが好ましい。酸化物拡散材は蛍光体とのなじみがよく、特に以下で定義されるシリコンナイトライド蛍光体の劣化を早めることがないことが見出されている。

[0012]

本発明の蛍光体積層構造は、第1及び第2の蛍光体層中の拡散剤の種類が異なる場合は、前記第1の蛍光体層中の拡散剤の屈折率が、前記第2の蛍光体層中の拡散剤の屈折率より大きくなるように配合するのがよい。拡散材配合の絶対量を減少させ、効率よい波長変換を望めるからである。

[0013]

本発明の蛍光体積層構造は、前記第1及び第2の蛍光体層中の拡散剤が同一種である場合は、前記第1の蛍光体層中の拡散剤の配合量が、第2の蛍光体層中の拡散剤の配合量より多くなる。同一種拡散材を使用することにより第1層と第2層の拡散効率の調整が容易となる。

20

30

[0014]

本発明の蛍光体積層構造に用いるパインダー樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂、シリコーン樹脂、ユリア樹脂を用いるのがよい。第1層と第2層のパインダー樹脂は共通とするのが製造上便利であるが、第1及び第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の種類が異なってもよい。その場合は、前記第1の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率が、前記第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率より大きいのが好ましい。界面での光反射を少なくすることができるからである。

[0015]

第1及び第2の対域を持足では、 第1及び第2の対域を持足では、 第1の対域を持足では、 第2の対域を持足では、 第1の対域を対したが、 第1の対域を対したが、 第1のでは、 第2のでは、 第2のでは 第2のでは、 第2のでは 第2のでは 第

[0016]

本発明の第2の目的は、青色が発光可能な半導体発光素子に適用する場合は、蛍光体、拡散剤、及びパインダー樹脂がらなる蛍光体層を複数層積層してなる光源において、

前記半導体発光素子に近い方の第1の蛍光体層はシリコンナイトライド系蛍光体を含み、前記半導体発光素子がらより遠い方の第2の蛍光体層より波長の長い蛍光を発する蛍光体が少なくともアルミニウムがーネット系蛍光体を含む光源であり、前記第1の蛍光体層は、前記第2の蛍光体層に含まれる拡散剤と同等または屈折率の大きい拡散剤を含み、その配合量が前記第2の蛍光体層より多くする構成により達成される。

[0017]

紫外線を発することができる半導体発光索子に適用する場合は、蛍光体、拡散剤、及び パインダー樹脂がらなる蛍光体層を複数層積層してなる光源において、

前記半導体発光素子に近い方の第1の蛍光体層は、紫外励起赤色発光蛍光体を含み、前記第2の蛍光体層は紫外励起緑色発光蛍光体を含み、かっ、前記第3の蛍光体層は紫外励起青色発光蛍光体を含み、

前記第1の蛍光体層は、前記第2の蛍光体層に含まれる拡散剤と同等または屈折率の大きい拡散剤をより多く含み、前記第2の蛍光体層は、前記第3の蛍光体層に含まれる拡散剤と同等または屈折率の大きい拡散剤をより多く含む構成により達成することができる。 【0018】

本発明の蛍光体積層構造を有する光源は、積層される蛍光体層の拡散効果を調整することにより、色むらが解消され、高い歩留まりが達成される。しかも積層される蛍光体層の拡散効果を調整することにより、蛍光体の拡散効果の調整がされていないものに比して輝度の向上が得られる。

【発明の効果】

[0019]

以上説明したように、本発明に係る蛍光体積層構造及びされを用いる光源は、半導体発光素子上に、蛍光体、拡散剤、及びパインダー樹脂がらなる蛍光体層を積層する構造であって、第1の蛍光体層が波長の長い蛍光を発する蛍光体を含み、第2の蛍光体層が波長の短い蛍光を発する蛍光体を含んでなる積層構造であって、前記第1の蛍光体層を前記第2

10

20

30

40

の蛍光体層よりも発光索子に近い方に配置する積層構造において、前記第1の蛍光体層中の拡散削配合量を前記第2の蛍光体層中の配合量よりも多くしたこと、前記第1の蛍光体層中の拡散削及び/又はパインダー樹脂の屈折率が、前記第2の蛍光体層中の拡散削の屈折率より大きくなるように配合したことを特徴とする。即ち、このことによって輝度及び効率を向上させることが可能である。また、自己吸収を抑制して蛍光体の光を効率よく取り出すことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0020]

以下、本発明に係る発光装置、蛍光体、拡散剤、及びパインダー樹脂を、発明の実施の形態及び実施例を用いて説明する。だたし、本発明はこの実施の形態及び実施例に限定されない。

<発光装置1>

図1は、本発明に係る発光装置1を示す図である。発光装置1は、サファイア基板1の上部に積層された青色光を発光できる半導体層2と、前記半導体層2に形成された電極から延びるワイヤで導電接続されたリードフレームと、前記サファイア基板1と半導体層2とから構成される半導体発光素子の外周を覆うように設けられたシリコンナイトライド蛍光体層14の、YAG: Ce系蛍光体層146、前記積層蛍光体層140及び6、及びリードフレーム13の外周面を覆うエポキシ樹脂15とから構成されている。

[0021]

発光装置1で青色光を発光した第1の発光スペクトルは、まず、第1のシリコンナイトライド 蛍光体層14 & に照射され、その一部が吸収され、波長変換された第2の発光スペクトルは第2のYAG: C e 系蛍光体層14 b に照射されるが、これに吸収されることなく、透過する。他方、前記シリコンナイトライド 蛍光体層14 a c を透過した第1の発光スペクトルの一部が、第2のYAG: C e 系蛍光体層14 b c 照射され、一部が吸収され、波長変換された第3の発光スペクトルが発光される。したがって、上記発光装置からは第1の青色スペクトル、第2の赤色スペクトル及び第3の黄色スペクトルが合わさって演色性の高い白色を発光することになる。

[0022]

く発光装置2>

図2は、本発明に係る発光装置2を示す図である。発光装置2は、サファイア基板1の上部に積層された近紫外線を発光できる半導体層2と、前記半導体層2に形成された電極から延びるワイヤで導電接続されたリードフレームと、前記サファイア基板1と半導体層2とから構成される半導体発光素子の外周を覆うように設けられた紫外励起赤色発光蛍光体層240、紫外励起青色発光蛍光体層240、前記積層蛍光体層240~240、及びリードフレーム13の外周面を覆うエポキシ樹脂15とから構成されている。

[0023]

発光装置2で近紫外線を発光した第1の発光スペクトルは、まず、第1の赤色発光はを発出した第1の発光スペクトルは、カー部が吸収された第2の第2の発光スペクトルは第2の緑色発光体層246に照射されるが、この第2の発光スペクトルは第2の緑色発光蛍光体層246に照射されるが第1の緑色発光は大幅246に照射される。この第3の発光スペクトルの一部が、第2の緑色発光光はでは、この第3の発光、でクトルが発光される。この第3の発光、でクトルは第3の発光では、の第3の発光では、一部が吸収を第3の発光では、からに照射され、の発光では、一部が吸収されるの発光では、からに照射され、一部が吸収され、の発光で、からに照射され、一部が吸収され、が、からは第1の発光で、ルクトルが発光される。したがって、上記発光装置からは第2の赤色を発わるの経色スペクトルが発光される。したがって、上記発光表での赤色とで発光なの緑色スペクトルを第4の青色スペクトルが発光される。

[0024]

10

20

20

30

40

< 半導体発光素子>

光源の励起用しEDとしては、InGaNを発光層とする公知の単一または多重量子井戸構造の青色LEDおよびAIInGaN、GaNまたはAIGaNを発光層とする公知の単一または多重量子井戸構造の近紫外LEDを使用することができる。

[0025]

<蛍光体>

本実施の形態に用いられる蛍光体は、発光素子から放出された可視光や紫外光の一部を吸収し、その吸収した光の波長と異なる波長を有する光を発光するものである。本実施の形態における蛍光体は、パインゲー樹脂により固着されて蛍光体層に含有される他、LEDチップをパッケージに固定するための絶縁性接着剤(例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、硝子のような透光性無機部材)の中に含有されることもできる。また、本実施の形態における蛍光体層は、モールド部材5の表面を被覆するようなキャップとして設けられる他、モールド部材の表面あるいは発光素子から間隔をあけて、モールド部材中にシート状の蛍光体層として設けることもできる。

本実施の形態に用いられる蛍光体としては、少なくともLEDチップの半導体発光層から発光された光によって励起され、波長変換した光を発光する蛍光体をいい、該蛍光体を固着させる結着剤とともに波長変換部材とされる。

本発明に係る蛍光体は、平均粒径が3μm以上であり、かっ粒度分布測定で2μm以下の粒径の粒子が体積分布で10%以下である蛍光体粒子から構成されるのがよい。好ましくは平均粒径が5μm以上15μm以下、さらに好ましくは平均粒径が10μm以上12μm以下である。蛍光体層を形成する際の形成はらっきを抑えることが可能となり、配向はらっきの少ない高輝度を得ることができる。

[0026]

(RGB蛍光体)

破断面を有する破断粒子から構成され、青緑色領域の発光を行う(SF、Ca、Ba)A $I_2O_4:Eu$ または(SF、Ca、Ba) I_4O_2 5: Euで表されるユウロピウム賦活アルカリ土類アルミネート系蛍光体が学げられる。

紫外線照射により緑色発光が可能なものとして、破断面を有する破断粒子から構成され、緑色領域の発光を行う(M 3、 C α 、 S r、 B α) S i 2 O 2 N 2 : E α で表されるユウロピウム風活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、破断面を有する破断粒子から構成され、緑色領域の発光を行う(B α 、 C α 、 S r) 2 S i O 4 : E α で表されるユウロピウム 賦活アルカリ土類 アグネシウムシリケート系蛍光体が挙げられる。

紫外線照射により赤色発光が可能な蛍光体として、赤色破断面を有する破断粒子から構成され、赤色領域の発光を行う(M ϑ 、 C α 、 S r 、 B α) $_2$ S i $_5$ N $_8$: E u で表されるユウロビウム賦活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の発光を行う(Y、 L α 、G α 、L α 、 D α O α S : E α で表されるユウロビウム賦活希土類オキシカルユゲナイト系蛍光体等が学げられる。

[0027]

(アルミニウム・ガーネット系蛍光体)

本実施の形態に用いられるアルミニウム・ガーネット系蛍光体とは、AIを含み、かっ Y、Lu、Sc、La、Gd、Tb、Eu及びSmから選択された少なくとも一つの元素

と、G α 及びIn から選択された一つの元素とを含み、希土類元素から選択された少なくとも一つの元素で付活された蛍光体であり、半導体発光素子がら発光された可視光や紫外線で励起されて発光する蛍光体である。例えば、上述した Y α G α S α Y α C α

[0028]

 $(Re_{1x}8m_{x})_{3}(Al_{1y}Go_{y})_{5}O_{12}$: Ce 蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークが470mm付近などにさせることができる。また、発光ピークも530mm付近にあり720mmまで裾を引くプロードな発光スペクトルを持たせることができる。

[0029]

[0030]

発光層に窒化物系化合物半導体を用いた半導体発光素子がら発光した青色系の光と、青色光を吸収させるためボディーカラーが黄色である蛍光体から発光する緑色系の光と、必要に応じて赤色系の光との混色表示をさせると所望の白色系発光色表示を行うことができる。発光装置はこの混色を起こさせるために蛍光体の粉体やパルクをエポキシ樹脂、アクリル樹脂或にはシリコーン樹脂などの各種樹脂や酸化珪素、酸化アルミニウムなどの透光性無機物中に含有させることもできる。このように蛍光体が含有されたものは、半導体発光素子からの光が透過する程度に薄く形成させたドット状のものや層状ものなど用途に応じて種々用いることができる。蛍光体と透光性無機物との比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより白色を含め電球色など任意の色調を提供させることができる。

YAG系蛍光体を使用すると、放射照度として(Ee) = 0.1 W·cm² 以上1000W·cm² 以下の半導体発光索子と接する或りは近接して配置された場合におりて 40も高効率に十分な耐光性を有する発光装置とすることができる。

[0031]

本実施の形態に用いられるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である緑色系が発光可能なYAG系蛍光体では、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420mmから470mm付近にさせることができる。また、発光ピーク波長入りも510mm付近にあり700mm付近まで裾を引くプロードな発光スペクトルを持つ。一方、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体である赤色系が発光可能なYAG系蛍光体でも、ガーネット構造であり熱、光及び水分に強く、励起吸収スペクトルのピーク波長が420mmから470mm付近にさせることができる。また、発光ピーク波長入りが600mm付近にあり

20

40

50

750nm付近まで裾を引くプロードな発光スペクトルを持つ。

[0032]

ガーネット構造を持ったYAG系出れ体の組成の内、AIの一部をGaで置換するこでで表生YAG系出れなの内、AIののの内、AIののの内、AIののの内、AIののの内、AIののの内、AIののの内、AIののではなどで表現した。また組成ののする。などではないなどででは、また組成ののする。このように組成ななどでは、発光では、表現の強力を表現である。このように組成ななどでは、表現の対象を表現のである。YAG系は光体の励起のようなとでいるのでのような表現の対象を表現の対象を表現の対象を対象を表現のである。YAG系は光体の励起のなるとないのでしたのである。発光を表現の表出のであるとないのでしたのであるとないのでしたの発生を増加さた発光装置を形成することができる。

[0033]

このような蛍光体は、Y、Gd、Ce、La、AI、Sm、Pr、Tb及ひGaの原料 として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十 分に退合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、La、Sm、Pr、Tbの希土類元素 を 化 学 量 論 此 で 酸 に 溶 解 し 友 溶 解 液 を 善酸 で 共 沈 し 友 も の を 焼 成 し て 得 ら れ る 共 沈 酸 化 物 と 、 酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム 、 酸 化 が リ ウ ム と を 退 合 し て 退 合 原 料 を 得 る 。 こ れ に フ ラ ッ ク ス と し て フ ッ 化 ア ン モ ニ ウ ム 等 の フ ッ 化 物 を 適 量 退 合 し て 坩 堝 に 詰 め 、 空 気 中 1 3 5 0 ~ 1 4 50° Cの温度範囲で2~5時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でポールミルし て、洗浄、分離、乾燥、最後に を通すことで得ることができる。また、別の実施の形態 混 合 物 を 、 大 気 中 又 は 弱 還 元 雰 囲 気 中 に て 行 う 第 - 焼 成 I 程 と 、 還 元 雰 囲 気 中 に て 行 う 第 二焼成工程とからなる、二段階で焼成することが好ましい。ここで、弱還元雰囲気とは、 退合原料から所望の蛍光体を形成する反応過程において必要な酸素量は少なくとも含むよ うに設定された弱い還元雰囲気のことをいい、この弱還元雰囲気中において所望とする蛍 光体の構造形成が完了するまで第一焼成工程を行うことにより、蛍光体の黒変を防止し、 かつ光の吸収効率の低下を防止できる。また、第二焼成工程にあける還元雰囲気とは、弱 還元雰囲気より強い還元雰囲気をいう。このように二段階で焼成すると、励起波長の吸収 効率の高り蛍光体が得られる。従って、このように形成された蛍光体にて発光装置を形成 した場合に、所望とする色調を得るために必要な蛍光体量を減らすことができ、光取り出 し効率の高い発光装置を形成することができる。

[0034]

組成の異なる2種類以上の、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体を混合させて用いても良い。また、各層に1種の蛍光体のみを含む多層構造としても良い。多層構造の場合、発光素子から光をより短波長側で吸収発光しやすい蛍光体層、されよりも長波長側で吸収発光しやすい蛍光体層の順に配置させることが好ましい。これによって効率よく吸収及び発光させることができる。

[0035]

(窒化物系蛍光体)

本実施の形態における蛍光物質は、Nを含み、かっBe、M3、Ca、Sr、Ba、及びZnから選択された少なくとも一つの元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfから選択された少なくとも一つの元素とを含み、希土類元素から選択された少なくとも一つの元素とで含み、希土類元素がら選択された少なくとも一つの元素で付活された窒化物系蛍光体とすることができる。また、本実施の形態に用いられる窒化物系蛍光体としては、半導体発光素子から発光された可視光、紫外線、及

40

ひYAG系蛍光体からの発光を吸収することによって励起され発光する蛍光体をいう。例 えば、Ca-Ge-N: Eu. Z系、8r-Ge-N: Eu. Z系、8r-Ca-Ge-N: Eu. Z系、Ca-Ge-O-N: Eu. Z系、Sr-Ge-O-N: Eu. Z系、 Sr-Ca-Ge-O-N: Eu. Z系、Ba-Si-N: Eu. Z系、Sr-Ba-S i-N:Eu. Z系、Ba-Si-O-N:Eu. Z系、Sr-Ba-Si-O-N:E u. Z系、Ca-Si-C-N: Eu. Z系、Sr-Si-C-N: Eu. Z系、Sr-Ca-Si-C-N: Eu. Z系、Ca-Si-C-O-N: Eu. Z系、Sr-Si-C-O-N: Eu. Z系、Sr-Ca-Si-C-O-N: Eu. Z系、MターSi-N :Eu. Z系、M3-Cα-Sr-Si-N:Eu. Z系、Sr-M3-Si-N:Eu . 又系、M3-Si-O-N:Eu. 又系、M3-Ca-Sr-Si-O-N:Eu. 又 系、Sr-M3-Si-O-N:Eu. 又系、Ca-Zn-Si-C-N:Eu. 又系、 Sr-Zn-Si-C-N: Eu. Z系、Sr-Ca-Zn-Si-C-N: Eu. Z系 、Ca-Zn-Si-C-O-N:Eu. Z系、Sr-Zn-Si-C-O-N:Eu. . Z系、M3-Ca-Zn-Sr-Si-N:Eu、 Z系、Sr-Zn-M3-Si-N :Eu. 又系、M3-Zn-Si-O-N:Eu. 又系、M3-Ca-Zn-Sr-Si -O-N:Eu. Z系、Sr-M3-Zn-Si-O-N:Eu. Z系、Ca-Zn-S i-Sn-C-N: Eu、 Z系、Sr-Zn-Si-Sn-C-N: Eu、 Z系、Sr-Ca-Zn-8i-8n-C-N: Eu, Z系、Ca-Zn-8i-8n-C-O-N: Eu. Z系、SトーZnーSiーSnーCーOーN: Eu. Z系、SトーCaーZnーS i-Sn-C-O-N: Eu. Z系、M多-Zn-Si-Sn-N: Eu. Z系、M多-Ca-Zn-8r-8i-8n-N: Eu. Z系、8r-Zn-Mタ-8i-8n-N: · Eu. Z系、M9 - Zn - Si - Sn - O - N: Eu. Z系、M9 - Ca - Zn - Sr -Si-Sn-O-N: Eu. Z系、Sr-Mタ-Zn-Si-Sn-O-N: Eu. Z系 など種々の組み合わせの蛍光体を製造することができる。希土類元素である区は、Y、L a、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち少なくとも 1 種以上 が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。 これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、フミド等の状態で原料中に混合する 。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、P ア、Tb等は4価の電子配置を有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が 蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生 ひる場合もある。その反面、残光を短くするなどの利点もある。但し、Mnを用いると、 粒径が大きくなり、発光輝度の向上を図ることができる。

[0036]

例えば、共付活剤としてしんを使用する。酸化ランタン(しん $_2$ O_3)は、白色の結晶で、空気中に放置すると速やかに炭酸塩に代わるため、不活性がス雰囲気中で保存する。例えば、共付活剤としてPFを使用する。酸化プラセオジム(PF $_8$ O_{1-1})は、通常の希土類酸化物区 $_2$ O_3 と異なり、非化学量論的酸化物で、プラセオジムのシュウ酸塩、水酸化物、炭酸塩などを空気中で焼く800℃に加熱するとPF $_8$ O_{1-1} の組成をもつ黒色の粉体として得られる。PF $_8$ O_{1-1} はプラセオジム化合物合成の出発物質となり、高純度のものも市販されている。

[0037]

特に本発明に係る蛍光体は、Mnが添加されたSP-CQ-Si-N:Eu、CQ-Si-N:Eu、SP-Si-N:Eu、SP-CQ-Si-O-N:Eu、CQ-Si-O-N:Eu、SP-Si-O-N:Eu SP-Si-O-N:Eu SP-Si-O-N:E

30

40

50

 i_5 N_8 : Eu、Srx Ca_{1-x} Si₇ N_{10} : Eu、SrSi₇ N_{10} : Eu、CaSi₇ N_{10} : Euで表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、M3、Sr、Ca、Ba、Zn、B、AI、Cu、Mn、Cr及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

しは、Sr、Ca、SrとCaのいずれかである。SrとCaは、所望により配合比を変えることができる。

蛍光体の組成にSiを用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができる。

[0038]

発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu² + を付活剤として用いる。Eu² + は、酸化されやすく、3価のEu₂ O₃の組成で市販されている。しかし、市販のEu₂ O₃ では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体が得られにくい。そのため、Eu₂ O₃ からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

Sr₂Si₅N₈: Eu. Pr. Ba₂Si₅N₈: Eu. Pr. M₂Si₅N₈: Eu. Pr. Zn, Si, N₈ : Eu. Pr. SrSi, N₁₀ : Eu. Pr. BaSi 7 N 1 0 : E u . C e . M 9 S i 7 N 1 0 : E u . C e . Z n S i 7 N 1 0 : E u . C e 、8r, Ge, Ng: Eu. Ce、Ba, Ge, Ng: Eu. Pr、M9, Ge, Ng: Eu. Pr. Zn, Ge, N, : Eu. Pr. SrGe, N, o : Eu. Ce. BaGe 7 N 1 0 : Eu. Pr. M 9 G e 7 N 1 0 : Eu. Pr. ZnG e 7 N 1 0 : Eu. Ce . Sr_{1.8} Ca_{0.2} Si₅ N₈: Eu. Pr. Ba_{1.8} Ca_{0.2} Si₅ N₈: E u. Ce. M_{71.8} Ca_{0.2} Si₅ N₈: Eu. Pr. Zn_{1.8} Ca_{0.2} Si₅ N₈: Eu. Ce. Sr_{0.8} Ca_{0.2} Si₇ N₁₀: Eu. La. Ba_{0.8} Ca₀ 2 Sin Nio Eu. La, M9o 8 Cao, 2 Sin Nio Eu. Nd, Zn o. 8 Cao. 2 Si 7 N 1 0 : Eu. Nd. Sro. 8 Cao. 2 Ge 7 N 1 0 : Eu . Tb. Bao. B Cao. 2 Ge7 N10: Eu. Tb. M90. B Cao. 2 Ge7 N_{10} : Eu. Pr. $Zn_{0.8}$ Ca $_{0.2}$ Ge $_7$ N_{10} : Eu. Pr. Sr $_{0.8}$ Ca o. 2 Sia GeN, o : Eu. Pr. Bao. 8 Cao. 2 Sia GeN, o : Eu. Pr. M9_{0.8} Ca_{0.2} Si₈ GeN₁₀: Eu. Y. Zn_{0.8} Ca_{0.2} Si₈ GeN₁₀: Eu. Y. 8 r₂ 8 i₅ N₈: Pr. Ba₂ 8 i₅ N₈: Pr. 8 r₂ 8 i 5N8:Tb、BaGe,Nio:Ceなどが製造できるがこれに限定されない。 [0039]

添加物であるMnは、Eu²⁺の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図る。Mnは、原料中に含有させるか、又は、製造工程中にMn単体若しくはMn化合物を含有させ、原料と共に焼成する。但し、Mnは、焼成後の基本構成元素中に含有されていないか、含有されていても当初含有量と比べて少量しか残存していない。これは、焼成工程において、Mnが飛散したためであると思われる。【0040】

蛍光体には、基本構成元素中に、若しくは、基本構成元素とともに、M分、Ga、In Li、Na、K、Re、Mo、Fe、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn 、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。これらの元 素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、 Al、M分、Cr及びNiは、残光を抑えることができるという作用を有している。 【0041】

このような窒化物系蛍光体は、半導体発光素子によって発光された青色光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。窒化物系蛍光体をYAG系蛍光体と共に上記の構成を有する発光装置に使用して、半導体発光素子により発光された青色光と、窒化物系蛍光

40

50

体による黄色から赤色光とが混色により暖色系の白色系の混色光を発光する発光装置を提 供する。窒化物系蛍光体の他に加える蛍光体には、セリウムで付活されたイットリウム・ アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アル ミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるから である。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、半導体発 光素子により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、半導 体発光索子により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の黄 色光とが混色により青白い白色に発光する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸 化物 蛍光物 質と 赤色 発光 する 蛍光 体とを、 透光性を 有するコーティング 部材中に 一緒に 退 合し、半導体発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより白色系の退色 光を発光する発光装置を提供することができる。特に好ましいのは、色度が色度図にあけ る 黒 体 放 射 の 軌 跡 上 に 位 置 す る 白 色 の 発 光 装 置 で あ る 。 但 し 、 所 望 の 色 温 度 の 発 光 装 置 を 提 供 す 3 友 め 、 イ ッ ト リ ウ ム ・ ア ル ミ ニ ウ ム 酸 化 物 蛍 光 物 質 の 蛍 光 体 量 と 、 赤 色 発 光 の 蛍 光体量を適宜変更することもできる。この白色系の混色光を発光する発光装置は、特殊演 色評価数R9の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付活されたイットリ ウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組合せのみの白色系発光装置は、色温度T。p= 4600K付近において特殊演色評価数R9かほぼ0に近く、赤み成分が不足していた。 そのため特殊演色評価数R9を高めることが解決課題となっていたが、本発明において赤 色発光の蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と共に用いることにより、 色温度Tip=4600K付近において特殊演色評価数R9を40付近まで高めることが できる。

[0042]

[0043]

原料のSiを粉砕する。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、Si $_3$ N $_4$ 、Si(NH $_2$) $_2$ 、M $_2$ $_2$ S i などである。原料のSiの純度は、SN以上のものが好ましいが、AI $_2$ O $_3$ 、M $_2$ 、金属ホウ化物(CO $_3$ B、Ni $_3$ B、C $_2$ B)、酸化マンガン、H $_3$ BO $_3$ 、B $_2$ O $_3$ 、Cu $_2$ O、CuOなどの化合物が含有されていてもよい。Siも、原料のSF、Caと同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。

[0044]

次に、原料のSF、Caを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、以下の式1および式2にされぞれ示す。

- 38r + N, T Sr₃N, ···(式1)
- 3 Ca + N₂ \uparrow Ca₃ N₂ ··· (式2)

Sr、Caを、窒素雰囲気中、600~900℃、約5時間、窒化する。Sr、Caは、混合して窒化しても良いし、それぞれ個々に窒化しても良い。これにより、Sr、Caの窒化物を得ることができる。Sr、Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販

40

50

のものも使用することができる。

[0045]

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する。この反応式を、以下の式3に示す。

38i + 2N2 ↑ 8i3N4 ···(式3)

ケイ索 8 i も、窒素雰囲気中、 8 0 0 ~ 1 2 0 0 ℃、約 5 時間、窒化する。 これにより、窒化ケイ索を得る。 本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

[0046]

S r 、 C a 若しくは S r - C a の 室 化物 を 粉砕する。 S r 、 C a 、 S r - C a の 室 化 物 を 水 アルゴン 雰囲気中、 若しくは、 窒素 雰囲気中、 グロープボックス 内で 粉砕を 行う。 同様に、 S i の 窒 化 物 を 粉砕する。 ま た、 同様に、 E u の 化 合物 E u 2 O 3 を 粉砕する。 E u の 化 合物 として、 酸 化 ユ ウロ ピ ウム を 使 用 す る が、 金属 ユ ウロ ピ ウム、 窒 化 ユ ウロ ピ ウム を 使 用 可 能 で あ る。 こ の ほ か 、 原料 の 又 は、 イ ミ ド 化 合物 、 ア ミ ド 化 合物 を 用 い る こと も で き る。 酸 化 ユ ウロ ピ ウム は、 高 純 度 の も の が 好 ま し い が、 市 販 の も の も 使 用 す る ことが で き る。 粉砕後 の ア ル カ リ 土 類 金属 の 窒 化 物 、 窒 化 ケ イ 素 及 び酸 化 ユ ウロ ピ ウム の 平 均 粒 径 は 、 約 0 . 1 μ m か ら 1 5 μ m で あ る こ と が 好 ま し い 。

[0047]

上記原料中には、M多、S r、C α 、B α 、Z α 、B α 、A α 、C α 、Mn 、C r 、O 及 α N α N α S α

[0048]

上記粉砕を行った後、SF、C瓜、SF-C瓜の室化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu $_2$ О $_3$ を混合し、Mnを添加する。これらの混合物は、酸化されやすりため、AF雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グロープポックス内で、混合を行う。

[0049]

[0050]

焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200から1700℃の範囲で焼成を行うことができるが、1400から1700℃の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い1200から1500℃で一段階目の焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、800から1000℃で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して1200から1500℃で二段階目の焼成を行う二段階焼成(多段階焼成)を使用することもできる。蛍光体の原料は、窒化ホウ素(BN)材質のるつぼ、ホートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぼの他に、アルミナ(Al2O3)材質のるつぼを使用することもできる。

以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

[0051]

本発明の実施例において、赤味を帯びた光を発光する蛍光体として、特に窒化物系蛍光体を使用するが、本発明においては、上述したYAG系蛍光体と赤色系の光を発光可能な蛍光体とを構える発光装置とすることも可能である。このような赤色系の光を発光可能な蛍光体は、波長が400~600nmの光によって励起されて発光する蛍光体であり、例えば、Y2028: Eu、La2028: Eu、Ca8: Eu、Sr8: Eu、Zn8: Mn、ZnCd8: A3、A1、ZnCd8: Cu、A1等が挙げられる。このようにY

AG系蛍光体とともに赤色系の光を発光可能な蛍光体を使用することにより発光装置の演 色性を向上させることが可能である。

[0052]

以上のようにして形成されるアルミニウム・ガーネット系蛍光体、および窒化物系蛍光 体に代表される赤色系の光を発光可能な蛍光体は、発光素子の周辺において一層からなる 波長変換部材中に二種類以上存在してもよいし、二層からなる波長変換部材中にそれぞれ 一種類あるいは二種類以上存在してもよい。このような構成にすると、異なる種類の蛍光 体からの光の混色による混色光が得られる。この場合、各蛍光物質から発光される光をよ り良く退色しかっ色ムラを減少させるために、各蛍光体の平均粒径及び形状は類似してい ることが好ましい。また、窒化物系蛍光体は、YAG系蛍光体により波長変換された光の 一部を吸収してしまうことを考慮して、窒化系蛍光体がYAG系蛍光体より発光素子に近 い位置に配置されるように波長変換部材を形成することが好ましい。このように構成する こ と に よ っ て 、 Y A G 蛍 光 体 に よ り 波 長 変 換 さ れ た 光 の 一 部 が 室 化 物 系 蛍 光 体 に 吸 収 さ れ て し ま う こ と が な く な り 、 Y A G 系 蛍 光 体 と 窒 化 物 系 蛍 光 体 と を 混 合 し て 含 有 さ せ た 場 合 と比較して、混色光の演色性を向上させることができる。また、窒化物系蛍光体を含む第 一の蛍光体層は、半導体発光索子の少なくとも一部を被覆し、YAG系蛍光体を含む第二 の 蛍光体 層は、 第 一 の 蛍光 体 層 と 半 導 体 発 光 索 子 の 少 な く と も 一 部 と を 被 覆 す る 蛍 光 体 積 層構造とすることが好ましい。このように構成することにより、窒化物蛍光体およびYA G系蛍光体が半導体発光素子の光により直接励起されることにより、蛍光体の励起効率を 向上させることができる。

[0053]

(ア ル カ リ 土 類 金 属 塩)

本実施の形態における発光装置は、発光素子が発光した光の一部を吸収し、その吸収し た 光 の 波 長 と 異 な る 波 長 を 有 す る 光 を 発 光 す る 蛍 光 体 と し て 、 ユ ウ 口 ピ ウ ム で 付 活 さ れ た アルカリ土類金属珪酸塩を有することもできる。該アルカリ土類金属珪酸塩は、以下のよ うなー般式で表されるアルカリ土類金属オルト珪酸塩が好ましい。

(2-X-Y) Sr0·X (Ba. Ca) O·(1-a-b-c-d) SiO₂·aP₂ O 5 b A I 2 O 3 c B 2 O 3 d G e O 2 : Y E u 2 + (式中、0 < X < 1 . 6 、0 . 0 0 5<y<0.5,0<a.b.c.d<0.5~b3.)

 $(2-\times-\times)$ BaO·×(8r. Ca)O·(1-a-b-c-d)SiO; ·aP; O₅ bAl₂O₃ cB₂O₃ dGeO₂: YEu²⁺ (式中、0.01<×<1.6、0 . 005<y<0.5、0<a、b、c、d<0.5をある。)

ここで、好ましくは、α、b、cおよび山の値のうち、少なくとも一つが0.01より 大きり。

[0054]

本実施の形態における発光装置は、アルカリ土類金属塩からなる蛍光体として、上述し たアルカリ土類金属珪酸塩の他、ユウロピウムおよび/またはマンガンで付活されたアル カリ土類金属アルミン酸塩やY (V. P. Si) O4: Eu、または次式で示されるアル カリ土類金属-マグネシウム-二珪酸塩を有することもできる。

Me(3- \times - \vee) M ϑ Si, O3: \times Eu. \vee Mn(式中、0.005< \times <0.5 、0.005 < y < 0.5 、M e は、B のおよび/またはS とおよび/またはC のを示す

[0055]

次に、本実施の形態におけるアルカリ土類金属珪酸塩からなる蛍光体の製造工程を説明 する.

アルカリ土類金属珪酸塩の製造のために、選択した組成に応じて出発物質アルカリ土類 金属炭酸塩、二酸化珪素ならびに酸化ユウロビウムの化学量論的量を密に混合し、がつ、 蛍光体の製造に常用の固体反応で、還元性雰囲気のもと、温度1100℃および1400 **℃で所望の蛍光体に変換する。この際、0.2モル未満の塩化アンモニウムまたは他の八** ログン化物を添加することが好ましい。また、必要に応じて珪素の一部をゲルマニウム、

20

30

40

ホウ素、アルミニウム、リンで置換することもできるし、ユウロピウムの一部をマンガン で置換することもできる。

[0056]

上述したような蛍光体、即ち、ユウロピウムおよび/またはマンガンで付活されたアル カリ土類金属アルミン酸塩やY(V. P. Si)O4: Eu、Y2O2S: Eu³⁺の-つまたはこれらの蛍光体を組み合わせることによって、以下の表に実施例として示される ように、所望の色温度を有する発光色および高い色再現性を得ることができる。 [0057]

【表1】

実施物 実施物 実元体 助起放長 位度 x 色度 y 色温度 演色性Ra [nm] (K)	cts the tree	W shi M-				A 10 14]
1 Sr _{1,4} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.4619 0.4247 2778 72 2 Sr _{1,4} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.4380 0.4004 2950 73 3 Sr _{1,6} Ba _{0,4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.4086 0.3996 3497 74 4 Sr _{1,8} Ba _{0,9} Ca _{0,9} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3762 0.3873 4183 75 5 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3101 0.3306 6624 76 6 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3135 0.3397 6385 82 7 Sr _{0,4} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3710 0.3696 4216 82 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3756 0.3816 3954 84 Sr _{0,4} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3155 0.3390 6489 66 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3155 0.3390 6489 66 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3155 0.3390 6489 66 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3155 0.3390 6489 66 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3155 0.3390 6489 66 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 8 Sr _{0,6} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 8 Sr _{0,6} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 8 Sr _{0,6} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 8 Sr _{0,6} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 7097 82 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO _{0,9} O _{0,9} O ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3420 0.3430 0.3531 5084 83 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO _{0,9} O _{0,9} O _{0,9} C _{0,}	実施例	当光体	励起波長	色度x	色度y	色温度	演色性Ra	
2 Sr _{1,4} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.4380 0.4004 2950 73 3 Sr _{1,8} Ba _{0,0} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.4086 0.3996 3497 74 4 Sr _{1,9} Ba _{0,09} Ca _{0,09} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3762 0.3873 4183 75 5 Sr _{1,8} Ba _{0,09} Ca _{0,09} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3101 0.3306 6624 76 6 Sr _{1,6} Ba _{0,4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3135 0.3397 6385 82 7 Sr _{0,4} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3710 0.3696 4216 82 8 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3756 0.3816 3954 84 Sr _{0,4} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3756 0.3816 3954 84 Sr _{0,4} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3115 0.3390 6489 66 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3115 0.3390 6489 66 Sr _{1,6} Ba _{0,6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 7ルミン酸メリウムマグネ シウム: Eu ^{2*} 464 0.3423 0.3485 5097 82 1 0 Sr _{1,6} Ba _{0,6} (Si _{0,09} B _{0,02})O ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0,6} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ^{2*} 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ^{2*} 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ^{2*} 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 2 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,96} Ge _{0,80} O ₄ : Eu ^{2*} 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,96} Ge _{0,80} O ₄ : Eu ^{2*} 466 0.4630 0.4280 2787 72			[nm]			[K]		
3	1	Sr _{1.4} Ba _{0.6} SiO ₄ : Eu ²⁺	464	0.4619	0.4247	2778	72	
4 Sr _{1,9} Ba _{0,9} Ca _{0,92} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3762 0.3873 4183 75 5 Sr _{1,9} Ba _{0,9} Ca _{0,98} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3101 0.3306 6624 76 6 Sr _{1,6} Ba _{0,4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3135 0.3397 6385 82 Sr _{0,4} Ba _{1,8} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3710 0.3696 4216 82 8 Sr _{1,6} Ba _{0,4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3756 0.3816 3954 84 Sr _{0,4} Ba _{1,6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3115 0.3390 6489 66 Sr _{1,6} Ba _{0,4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3115 0.3390 6489 66 Sr _{1,6} Ba _{0,4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 7ルミン酸パリウムマグネ シウム: Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 Sr _{0,6} Ba _{1,4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0,6} Ba _{1,4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ²⁺ 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ²⁺ 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 2 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,98} Ge _{0,05} O ₄ : Eu ²⁺ 464 0.4134 0.3959 3369 74	2	Sr _{1.4} Ba _{0.6} SiO ₄ : Eu ²⁺	464	0. 4380	0. 4004	2950	73	
5 Sr _{1.8} Ba _{0.9} Ca _{0.08} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3101 0.3306 6624 76 6 Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3135 0.3397 6385 82 7 Sr _{2.4} Ba _{3.6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3710 0.3696 4216 82 8 Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3756 0.3816 3954 84 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3155 0.3390 6489 66 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3115 0.3390 6489 66 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 7ルミン酸バリウムマグネ シウム: Eu ^{2*} 464 0.3423 0.3485 5097 82 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3423 0.3485 5097 82 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ^{2*} 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 2 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} Ge _{0.08} O ₄ : Eu ^{2*} 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} Ge _{0.08} O ₄ : Eu ^{2*} 466 0.4630 0.4280 2787 72 40	3	Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ²⁺	464	0. 4086	0.3996	3497	74	10
6 Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ² ' 464 0.3135 0.3397 6385 82 7 Sr _{1.6} Ba _{0.08} Ca _{0.02} SiO ₄ : Eu ² ' 464 0.3710 0.3696 4216 82 8 Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ² ' 464 0.3756 0.3816 3954 84 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ² ' 464 0.3115 0.3390 6489 66 Sr _{0.6} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ² ' 7ルミン酸パリウムマグネ シウム: Eu ² ' 7ルミン酸パリウムマグネ シウム: Eu ² ' 464 0.3423 0.3485 5097 82 1 1 Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu ² ' 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ² ' 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ² ' 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ² ' 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 2 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} Ce _{0.05} O ₄ : Eu ² ' 466 0.4630 0.4280 2787 72 40	4	Sr _{1.9} Ba _{0.08} Ca _{0.02} SiO ₄ : Eu ²⁺	464	0. 3762	0.3873	4183	75	
Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0. 3710 0. 3696 4216 82 8 Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0. 3756 0. 3816 3954 84 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0. 315 0. 3390 6489 66 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0. 3115 0. 3390 6489 66 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 7ルミン酸ベリウムマグネ シウム:Eu ²⁺ 464 0. 3423 0. 3485 5097 82 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0. 3423 0. 3485 5097 82 1 1 Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu ²⁺ 464 0. 3430 0. 3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム:Eu ²⁺ 464 0. 4134 0. 3959 3369 74 1 2 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} Ge _{0.05} O ₄ : Eu ²⁺ 464 0. 4134 0. 3959 3369 74 1 3 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} Ge _{0.05} O _{4.01} : Eu ²⁺ 466 0. 4630 0. 4280 2787 72	5	Sr _{1.9} Ba _{0.02} Ca _{0.08} SiO ₄ : Eu ²⁺	464	0.3101	0. 3306	6624	76	
7	6	Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ² '	464	0. 3135	0. 3397	6385	82	
8		Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ²⁺						
Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 20 9 Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3115 0.3390 6489 66 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ²⁺ 7ルミン酸パリウムマグネ 20 <td>7</td> <td>Sr_{1.9}Ba_{0.08}Ca _{0.02}SiO₄: Eu²⁺</td> <td>464</td> <td>0. 3710</td> <td>0.3696</td> <td>4216</td> <td>82</td> <td></td>	7	Sr _{1.9} Ba _{0.08} Ca _{0.02} SiO ₄ : Eu ²⁺	464	0. 3710	0.3696	4216	82	
9 Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3115 0.3390 6489 66 Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ^{2*} 7ルミン酸バリウムマグネ シウム: Eu ^{2*} 464 0.3423 0.3485 5097 82 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ^{2*} 464 0.4134 0.3959 3369 74 13 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} P _{0.02} O _{4.01} : Eu ^{2*} 466 0.4630 0.4280 2787 72 40	8	Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ²⁺	464	0. 3756	0.3816	3954	84	
9		Sr _{0.4} Ba _{1.5} SiO ₄ : Eu ²⁺						. 20
Sr _{0.4} Ba _{1.5} SiO ₄ : Eu ²⁺ アルミン酸パリウムマグネ シウム: Eu ²⁺ 1 O Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu ²⁺ 464 O. 3423 O. 3485 5097 82 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 1 1 Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu ²⁺ アルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ²⁺ 1 2 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu ²⁺ 464 O. 4134 O. 3959 3369 74 1 3 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} P _{0.02} O _{4.01} : Eu ²⁺ 466 O. 4630 O. 4280 2787 72 40		YVO4 : Eu3+						
アルミン酸パリウムマグネ シウム: Eu²¹ 1 0 Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu²¹ 464 0.3423 0.3485 5097 82 30 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu²¹ 1 1 Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu²² 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu²² アルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu²² 1 2 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu²¹ 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu²¹ 466 0.4630 0.4280 2787 72 40	9	Sr _{1.6} Ba _{0.4} SiO ₄ : Eu ^{2*}	464	0. 3115	0.3390	6489	66	
シウム: Eu²* 464 0.3423 0.3485 5097 82 30 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu²* 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu²* 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu²* 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu²* 1 2 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu²* 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} P _{0.02} O _{4.01} : Eu²* 466 0.4630 0.4280 2787 72 40	1	Sr _{0.4} Ba _{1.6} SiO ₄ : Eu ²⁺						
1 0 Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})0 ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3423 0.3485 5097 82 30 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 7ルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ²⁺ 12 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu ²⁺ 464 0.4134 0.3959 3369 74 13 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu ²⁺ 466 0.4630 0.4280 2787 72 40		アルミン酸バリウムマグネ						
Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 1 1 Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ アルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ²⁺ 1 2 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu ²⁺ 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} P _{0.02} O _{4.01} : Eu ²⁺ 466 0.4630 0.4280 2787 72 40		シウム:Eu²+						
Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 464 0.3430 0.3531 5084 83 Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺ 7ルミン酸ストロンチウム 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 40	1 0	Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu ²⁺	464	0, 3423	0. 3485	5097	82	
Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ^{2*} アルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu ^{2*} 1 2 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu ^{2*} 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} P _{0.02} O _{4.01} : Eu ^{2*} 466 0.4630 0.4280 2787 72 40		Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺						30
アルミン酸ストロンチウム マグネシウム: Eu²* 1 2 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,95} Ge _{0,05} O ₄ : Eu²* 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,98} P _{0,02} O _{4,01} : Eu²* 466 0.4630 0.4280 2787 72 40	1 1	Sr _{1.6} Ba _{0.4} (Si _{0.08} B _{0.02})O ₄ : Eu ²⁺	464	0. 3430	0. 3531	5084	83	
マグネシウム: Eu ^{2*} 1 2 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,95} Ge _{0,05} O ₄ : Eu ^{2*} 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,98} P _{0,92} O _{4,01} : Eu ^{2*} 466 0.4630 0.4280 2787 72 40		Sr _{0.6} Ba _{1.4} SiO ₄ : Eu ²⁺						
1 2 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,95} Ge _{0,05} O ₄ : Eu ²⁺ 464 0.4134 0.3959 3369 74 1 3 Sr _{1,4} Ba _{0,6} Si _{0,98} P _{0,02} O _{4,01} : Eu ²⁺ 466 0.4630 0.4280 2787 72 40		アルミン酸ストロンチウム						
1 3 Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} P _{0.02} O _{4.01} : Eu ²⁺ 466 0.4630 0.4280 2787 72 40		マグネシウム: Eu²+						
	1 2	Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.95} Ge _{0.05} O ₄ : Eu ²⁺	464	0. 4134	0.3959	3369	74	
	1 3	Sr _{1.4} Ba _{0.6} Si _{0.98} P _{0.02} O _{4.01} : Eu ²	466	0. 4630	0. 4280	2787	72	40
	1 4		464	0. 4425	0. 4050	2913	73	

[0058]

(その他の蛍光体)

本実施の形態において、蛍光体として紫外光により励起されて所定の色の光を発生する 蛍光体も用いることができ、具体例として、例えば、

(1) Ca₁₀ (PO₄)₈ FCI: 8b. Mn

(2) M₅ (PO₄) 3 CI: Eu (但し、MはSr、Ca、Ba、Mをから選択される 少なくとも-種)

20

30

40

50

- (3) Bam 9 2 A I 1 8 O 2 7 : E u
- (4) BaM92 Al 1 8 O 27 : Eu. Mn
- (5) 3. 5M30 · 0. 5M3F, · GeO; : Mn
- (6) Y₂ O₂ 8 : E u
- $(7) M \theta_{6} A S_{2} O_{11} : Mn$
- (8) 8 r 4 A I 1 4 O 2 5 : E u
- (9) (Zn, Cd) 8: Cu
- (10) SrAl₂O₄: Eu
- (11) Ca₁₀ (PO₄) 8 C | Br : Mn . Eu
- (12) Zn, GeO4: Mn
- (13) Gd2O2S: Eu、及び
- (14) La 2 O 2 S : E u 等 が 学 げ られる。

また、これらの蛍光体は、一層からなる波長変換部材中に単独で用いても良いし、混合して用いてもよい。さらに、二層以上が積層されてなる波長変換部材中の各層に、これらの蛍光体を単独で用いても良いし、混合して用いてもよい。

[0059]

<拡散剤>

蛍光体層中に拡散剤を配合することによって、蛍光体層中の蛍光体の配合量を減らし、 発光輝度を高めた蛍光体層を得ることができる。また、指向性を緩和することができる。 拡散剤としては、二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化 亞鉛、チタン酸パリウムなどの無機系拡散剤が好ましい。エポキシ樹脂、フェノールホル マリン樹脂、ペンググアナミン樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹 脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、グアナミン樹脂などの有機系拡散剤であっ てもよい。

平均粒径は14m以上104mであるのが好ましい。

本発明のある実施の形態において、蛍光体層中の拡散剤は、第1の蛍光体層には第2の 蛍光体層より多く配合する。パインゲー樹脂と拡散剤の配合量は、(パインゲー樹脂): (拡散剤)=10:0.1~10:2であることが好ましい。

[0060]

また本発明の他の実施の形態では、第1及び第2の蛍光体層に異なる拡散剤を配合した場合、第1の蛍光体層中の拡散剤の屈折率が第2の蛍光体層中の拡散剤の屈折率より大きくなるように配合する。具体的には、第1の蛍光体層中の拡散剤がAl2〇gである場合は、第2の蛍光体層中の拡散剤が屈折率がされより小さい8i〇2となるような組合せとすることができる。しかし、第1の蛍光体層中の拡散剤の屈折率が第2の蛍光体層中の拡散剤の屈折率より大きければよく、この組合せに限定するものではない。

[0061]

<パインター樹脂>

本発明のある実施の形態において、第1及び第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の種類が異なり、第1の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率が、第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率より大きくなるように配合する。前記第1の蛍光体層を形成するパインダー樹脂がエポキシ樹脂であって、前記第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂がエポキシ樹脂であって、前記第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率が、第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率が、第2の蛍光体層を形成するパインダー樹脂の屈折率より大きければよく、この組合せに限定するものではない。

[0062]

くモールド部材>

モールド部材とは、外部環境からの外力や水分などから蛍光体層やLEDチップを保護すると共に発光素子からの光を効率よく外部に放出させるための部材である。このような、モールド部材を構成する具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの耐候性に優れた透明樹脂や、金属アルコキシドなどを出発原料としゲルゲル法

により生成される透光性無機部材、ガラスなどが好適に用いられる。特に、本形態におけるモールド部材は、セラミックに対して浸透性の高い透明樹脂とすることが好ましい。

高密度にしEDチップを配置させた場合は、熱衝撃による導電性ワイヤーの断線などを考慮しエポキシ樹脂、シリコーン樹脂やされらの組み合わせたものなどを使用することがより好ましい。また、モールド部材中には、視野角をさらに増やすために拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸パリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等、およびされらの混合物が好適に用いられる。また、所望外の波長をカットする目的で有機や無機の着色染料や着色顔料を含有させることができる。さらに、蛍光体を含有させることもできる。

【実施例1】

[0063]

以下、本発明に係る実施例について詳述する。なお、本発明は以下に示す実施例に限定 されるものではない。

図1 に本発明に係る実施例において形成される発光装置の模式図を示す。本実施例において、第1 の蛍光体層に含有されるシリコンナイトライド系蛍光体は、(8 r_0 7 C o 3) 2 S i 5 N s : E u (以下、「蛍光体 1」と呼ぶ。)である。また、第2 の蛍光体層に含有される Y A G : C e S e S e C e S e C e S e C e S e C e S e C e S e C e S e C e S e C e S e C e S e C e C e S e C e S e C e C e S e C e C e S e C e C e S e C e C e C e S e C e C e C e S e C e

[0064]

図1に示されるように、凹部、及び正負ー対のリード電極を熱可塑性樹脂を材料として射出成形することにより形成する。 青色領域の光が発光可能な半導体発光素子 2 を絶縁性接着削により凹部内に接着し固定する。 本実施例においては、凹部内に載置される半導体発光素子をせれせれ1チップとしたが、複数のチップをされせれの凹部内に載置しても構わない。 導電性ワイヤーを利用して半導体発光素子 2、正電極及び負電極を、リード電極の正電極及び負電極にせれせれワイヤーボンディングする。

[0065]

シリコーン樹脂に蛍光体1を含有させた第1の蛍光体層14のの形成材料を調整し、凹部内に載置されている半導体発光素子2が覆われるように、調整した材料を配置し硬化させる。

[0066]

続いて、シリコーン樹脂に蛍光体2を含有させた第2の蛍光体層146の形成材料を調整し、半導体発光素子2、及び第1の蛍光体層14のが覆われるように、調整した材料を配置し硬化させる。

[0067]

また、第1の蛍光体層中の拡散削とパインダー樹脂との平均屈折率が、第2の蛍光体層中の拡散削とパインダー樹脂との平均屈折率よりも高くするために、第1の蛍光体層中にAI₂O₃、第2の蛍光体層中に8iO₂を配合しておく。第1及び第2の蛍光体層中の拡散削及びパインダー樹脂との組合せは第1の蛍光体層の平均屈折率が第2の蛍光体層中の平均屈折率よりも大きくなるように設定していればよく、今回の組み合わせだけに限らない。

[0068]

【実施例2】

[0069]

図 2 に本発明に係る実施例において形成される発光装置の模式図を示す。本実施例において、第 1 の蛍光体層に含有される紫外励起赤色発光蛍光体は、 $YO_2S_2:Eu、YVO_4:Eu、Gd_2O_3:Eu、(Y,Gd)BO_3:Eu、YBO_3:Eu(以下、「蛍光体 1」と呼ぶ。)であり、第 2 の蛍光体層に含有される紫外励起緑色発光蛍光体は、<math>ZnS:Cu.A$ %、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、BaM% $Al_{16}O_{26}:E$

10

20

30

40

[0070]

図2に示されるように、凹部、及び正負一対のリード電極を熱可塑性樹脂を材料として射出成形することにより形成する。紫外線を発することができる半導体発光素子2を絶縁性接着削により凹部内に接着し固定する。本実施例にあいては、凹部内に載置される半導体発光素子をされてれ1チップとしたが、複数のチップを凹部内に載置しても構わない。導電性ワイヤーを利用して半導体発光素子2、正電極及び負電極を、リード電極の正電極及び負電極にされてイヤーポンディングする。

[0071]

シリコーン樹脂に蛍光体1を含有させた第1の蛍光体層24のの形成材料を調整し、凹部内に載置されている半導体発光素子1及び2が覆われるように、調整した材料を配置し硬化させる。

[0072]

続いて、シリコーン樹脂に蛍光体2を含有させた第2の蛍光体層246の形成材料を調整し、凹部内に載置されている半導体発光素子1及び2、及び第1の蛍光体層24のが覆われるように、調整した材料を配置し硬化させる。

[0073]

更に、シリコーン樹脂に蛍光体3を含有させた第3の蛍光体層24cの形成材料を調整し、凹部内に載置されている半導体発光素子1及び2、第1の蛍光体層24 a、及び第2の蛍光体層24 b が覆われるように、調整した材料を配置し硬化させる。

[0074]

また、第1の蛍光体層中の拡散剤とパインダー樹脂との平均屈析率が、第2の蛍光体層中の拡散剤とパインダー樹脂との平均屈析率よりも高くなるように拡散剤を配合しておく

[0075]

シリコーン樹脂に拡散剤を含有させたモールド部材15により、 導電性ワイヤー、 蛍光体層24 の~24 c 、 及び半導体発光素子1及び2を封止する。

【実施例3】

[0076]

図3から図12は、本実施例にかかる発光装置およびその形成工程を示す模式的な断面図および上面図である。以下、図面を参照しながら本実施例にかかる発光装置およびその形成方法について説明する。

[0077]

図10に示されるように、本実施例にかかる発光装置は、サブマウント82にフリップチップ実装された発光索子の周囲に第一の蛍光体層36のおよび第二の蛍光体層366を有する。第一の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の蛍光体層36の対よび発光索子の側面を被覆している。ここで、フリップチップ実装とは、発光索子の電極を、パンプと呼ばれる導電部材と介してサブマウントのような支持基板の導電パターンに対向させ接合することにより機械的および電気的接続を行う実装方法をいう。以下、本実施例にかかる発光装置の形成方法を説明する。

[0078]

サプマウント用基板は、その一方の面に導電性部材を配置し、正電極と負電極とを絶縁分離する導電性パターン31とする。また、導電性部材は、反射率の高いアルミニウム、銀や金およびやれらの合金を使用することが好ましい。サプマウント用基板の材料は、半導体発光素子の材料と熱膨張係数がほぼ等しいもの、例えば、窒化物系半導体発光素子に対して窒化アルミニウムが好ましい。このような材料を使用することにより、サプマウントと発光素子との間に発生する熱応力が緩和され、パンプを介したサプマウントと発光素

10

30

20

40

子との間の電気的接続は維持できるため、発光装置の信頼性を向上させることができる。あるいは、サプマウント用基板の材料は、保護素子(ツェナードとして機能でするサプマウントのP関電極を有するP型半導体領域と、負電がよびの型半導体領域を発光を子のP側電極とN側電極に対してウントのP型半導体領域が、発光素とされる。サプマウントのP型半導体領域がよびの型半導体領域を発光を分のではない、要電性ワイヤ44によっている。するによるでは表により、正角のよるには、サプマウントにツェナーを極の機能を対けない。ででである。でではない、サプマウントにツェナーを極の機能を持たない。では、正角でには、サプマウントにツェナーを機能を持たない。では、アーマウントにがいたを持たせることにより、エーを超えるには、サプマウントにツェナーを機能を持たない。では、アーマウントにがいたででは、アーマウントにがいたででは、アーマウントにがいたででは、アーマウントにがいたででは、アーマウントにがいたででは、アーマウントにがいたがいたができる。米素子で保護し、素子で、発光素子を保護し、素子で、発光をは、アーマーを防止することができる。

[0079]

発光装置の信頼性を向上させるため、発光素子の正負両電極間と絶縁部との間に生じた隙間にはアンダフィルが充填されることが好ましい。アンダフィルの材料は、例えばエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂である。アンダフィルの熱応力を緩和させるため、さらに窒化アルミニウム、酸化アルミニウム及びされらの複合混合物等がエポキシ樹脂に混入されてもよい。アンダフィルの量は、発光素子の正負両電極とサブマウントとの間に生じた隙間を埋めることができる量である。

[0080]

図3に示されるように、発光索子の正負両電極は、上記導電性パターンの正負両電極にせれずれ対向され固定されている。即ち、発光索子のP側電極およびN側電極は、サブマウントの同一面側に形成された正負両電極にされずれ対向させてパンプ33を介して固定される。まず、サブマウントの正負両電極に対し、Auからなるパンプを形成する。次に、発光索子の電極とサプマウントの電極とをパンプを介して対向させ、荷重、熱および超音波をかけることによりパンプを溶着し、発光索子の電極とサプマウントとの電極とを接合する。なお、パンプの材料として、Auの他、共晶ハンダ(Au-Sn)、Pb-Sn、鉛フリーハンダ等を用いることもできる。

[0081]

本実施例のように、フリップチップ実装された発光素子とサブマウントとの複合素子とすることにより、発光素子の透光性基板側から光がとりだせるため発光装置の光取り出し効率が向上し、サブマウントをツェナーダイオードとして信頼性の高い発光装置とすることができる。

[0082]

図4に示されるように、発光素子の透光性基板側からサプマウント用基板に対して第一のスクリーン版34ccを配置する。第一のスクリーン版34ccは、透光性基板の発光観測面側の主面以外は、マスクするような構成としてある。なお、スクリーン版の代わりとして、導電性ワイヤ44のボールボンディング位置やパーティングライン形成位置等、蛍光体層を形成させたくない位置にメタルマスクを配置しても構わない。

[0083]

以下、本実施例における蛍光体層の形成方法を説明する。まず、シリコーン樹脂に窒化物系蛍光体を含有させた第一の蛍光体層36のの形成材料を調整する。ここで、形成材料に含有される窒化物系蛍光体を含有させた蛍光体層の形成材料は、発光素子における透光れるように、窒化物系蛍光体を含有させた蛍光体層の形成材料は、発光素子における透光性基板の主面のうち、半導体が積層されていない側の面の少なくとも一部を被覆するようにスキージ35を使ってスクリーン印刷される。図6は、発光素子の透光性基板の発光観測面側主面に第一の蛍光体層36のの形成材料が配置された状態を示す模式的な断面図である。

[0084]

10

20

30

20

30

40

50

次に、シリコーン樹脂にYAG系蛍光体を含有させた第二の蛍光体層866の形成材料を調整する。ここで、形成材料に含有されるYAG系蛍光体あよび拡散剤の組成は、実施例1と同様とする。図7に示されるように、第一の蛍光体層の形成材料が配置された方向からサプマウント用基板に対して第二のスクリーン版346を配置する。ここで、第二のスクリーン版346は、上記第一のスクリーン版340とはマスクの間隔が異なり、少なくとも発光素子の側面および第一の蛍光体層形成材料がマスクされないような構成としてある。さらに、図8に示されるように、YAG系蛍光体を含有させた第二の蛍光体層366の形成材料は、上記第一の蛍光体層36への形成材料と、発光素子の側面方向とを被覆するようにスクリーン印刷される。

[0085]

図9は、第一の蛍光体層形成材料と発光素子の側面方向とを被覆するように、第二の気が大体層の形成材料が配置された状態を示す模式的な断面図である。図9に示されるで、第二のスクリーン版346を取り外し、第一および第二の蛍光体層の形成材料を硬化させても構つが、第一の蛍光体層の形成材料を硬化させた後、第二の蛍光体層の形成材料を硬化させる。なお、ここで、第一および第二の蛍光体層の形成材料は別々に硬化させても構わない。即ち、第一の蛍光体層の形成材料を硬化させた後、第二の蛍光体層の形成材料を存むにより、第一の蛍光体層をサファイア基板の発光観測面側主面方向に確実形成材料のタレを防ぎ、第一の蛍光体層をサファイア基板の発光観測面側主面方向に確実で配置することができる。最後に、パーティングラインに沿って少なくとも一つの発光を子がサプマウントに載置されるようにサプマウント用基板をカットすると、蛍光体層が発光素子の周囲に形成された素子が得られる。

[0086]

本実施例のように第一および第二の蛍光体層を形成することにより、YAG系蛍光体を含有する蛍光体層のうち、第一の蛍光体層を被覆する部分は、窒化物系蛍光体により、第一変換された光を吸収することなく発光観測面側に反射させ、波長変換されることなく発光観測面側に反射させ、波長変換されることなく第一の蛍光体層を透過してきた発光素子がらの光の少なくとも一部の光を吸収して発光する。一方、YAG系蛍光体を含有する蛍光体層のうち発光素子の側面方向を被覆する部分は、空化物系蛍光体を含む層を間に介することなく発光素子がらの光により励起されるとなく発光素子がらの光による発光と、同じた素子がらの光により励起される窒化物系蛍光体による発光とが混色し合うため、蛍光体の励起効率を高め発光装置の従来と比較して演色性を高めることができる。

[0087]

図11は、本実施例における発光装置の模式的な上面図を示し、図12は、図11に示される発光装置のA-A、における断面図である。本実施例における発光装置は、半導体素子に電力を供給するための正負一対のリード電極43の、436を有し半導体素子を収納するためのパッケージ41と、発光素子がら出射される光の配光性を制御するためのレンズ48と、パッケージ41の凹部とレンズとの間に充填された封止部材47とを少なくとも有する。

[0088]

本実施例におけるパッケージ41は、成型用樹脂を材料とした射出でより、、金属されている。また、金属基体45は、半導体素子を観置するための凹部底面42を有し、本実で倒において半導体発光素子が載置されたサプロの凹部底面42とおよび図118。等性のように、銀ペーストにでは、ケーシの凹部底面42に固着される。等電性ワインの凹部底面42に固着される。等電性ワインの凹部底面42に固めたりで、銀出されたサプマウント32に固着される。等電性ワインの凹部底面42に固めたり、で、サプマウント32の等電パターン31と、パッケーシの凹部底 日とだって、4486を接続する。対よりは、単電性ワイヤを被覆するゲル状のシリコーン樹脂とからなる多層構造とされている。このように、柔軟性を有するゲル状のシリコーン樹脂にて導電性ワイヤを被費することにより、導電性ワイヤを被費するプル状のシリコーン樹脂にて導電性ワイヤを被費することにより、導電性ワイヤを被費するプル状のシリコーン樹脂にで導電性ワイヤを被費することにより、

の断線を防ぎ、信頼性の高い発光装置とすることができる。

[0089]

なお、本実施例における別の態様として、サプマウントに設けられる正負一対の電極の 何れか一方と極性を同じくする裏面電極をサプマウントに設けることもできる。このとき 、サプマウントの裏面電極は、リード電極と導通させた凹部底面に対向され導電性接着剤 を介して固着される。このように裏面電極を有するサプマウントとすることにより、導電 性ワイヤの本数を減らし、ワイヤ切れのない信頼性の高い発光装置とすることができる。 【産業上の利用可能性】

[0090]

本発明にかかる蛍光体積層構造を有する光源は、低電圧駆動、小型軽量化、耐久性、長 寿命などの長所を有し、次世代の省エネルギー照明源として、また、車載の表示光源や携 帯電話表示部のパックライトとして用いることができる。

【図面の簡単な説明】

[0091]

【図1】 青色 LE D を 発 光 源 と し 、 第 1 層 を シ リ コ ン ナ イ ト ラ イ ド 蛍 光 体 、 第 2 層 を セ リ ウムで付活されたYAG蛍光体で構成した発光装置の概略図、

【図2】 紫外 LE D を 発 光 源 と し 、 第 1 層 を 紫 外 励 起 赤 色 発 光 蛍 光 体 、 第 2 層 を 紫 外 励 起 緑 色 発 光 蛍 光 体 、 第 3 層 を 紫 外 励 起 青 色 発 光 蛍 光 体 で 構 成 し 友 発 光 装 置 の 概 略 図 、

- 【図4】本発明にかかる蛍光体積層構造の一実施例を示す模式的な断面図、
- 【図6】 本 発 明 に か か る 蛍 光 体 積 層 構 造 の 一 実 施 例 を 示 す 模 式 的 な 断 面 図、
- 【図7】 本 発 明 に か か る 蛍 光 体 積 層 構 造 の 一 実 施 例 を 示 す 模 式 的 な 断 面 図 、
- 【 図 8 】 本 発 明 に か か る 蛍 光 体 積 層 構 造 の 一 実 施 例 を 示 す 模 式 的 な 断 面 図 、
- 【図9】 本 発 明 に か か 3 蛍 光 体 積 層 構 造 の 一 実 施 例 を 示 す 模 式 的 な 断 面 図 、
- 【図10】 本 発 明 に か か る 蛍 光 体 積 層 構 造 の 一 実 施 例 を 示 す 模 式 的 な 断 面 図 、
- 【図11】 本発明にかかる発光装置の一実施例を示す模式的な上面図、
- 【図12】本発明にかかる発光装置の一実施例を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

[0092]

1 サファイア基板

2 半導体層

- 13.18a.18b リードフレーム
- 14~ シリコンナイトライド蛍光体
- YAG: Ce系蛍光体
- 15 シリコーン樹脂 モールド部材
- 240 紫外励起赤色発光蛍光体
- 246 紫外励起緑色発光蛍光体
- 24 c 紫外励起青色発光蛍光体
- 31 導電性パターン
- 32 サプマウント
- 33 パンプ
- 34a 第一のスクリーン版
- 346 第二のスクリーン版
- スキージ 3 5
- 360 第一の蛍光体層の形成材料
- 366 第一の蛍光体層の形成材料
- 41 パッケージ
- 42 凹部底面
- 430、436 リード電極

30

10

20

40

導電性ワイヤ

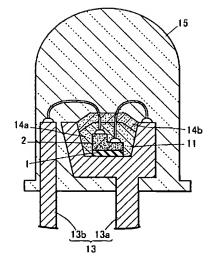
4 5 金属基体

4 6 半導体索子

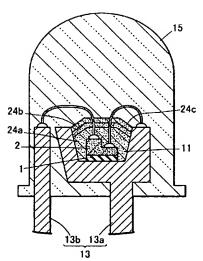
47 封止部材

48 レンズ

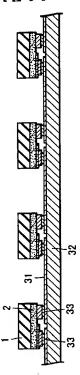




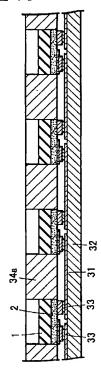
[222]



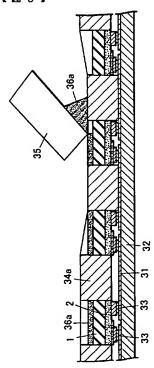
[23]



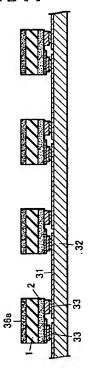
[24]



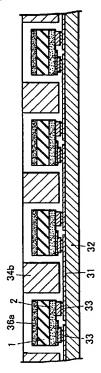
【図5】



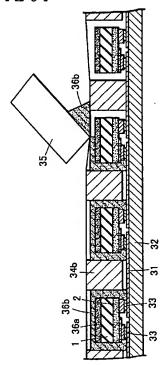
[図6]



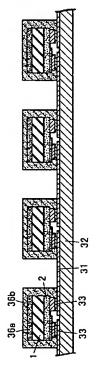
[27]



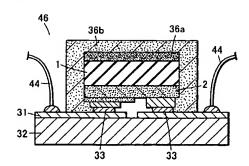
[28]

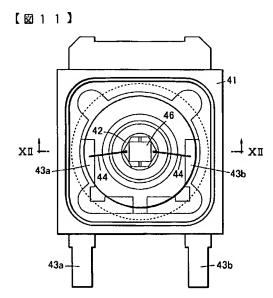


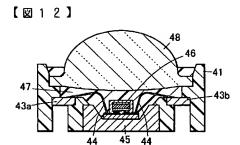
[29]



【図10】







フロントページの続き

(51) Int. CI. 7

FΙ

テーマコード(参考)

C09K 11/80 CPP

Fターム(参考) 4H001 CA05 CC01 CC04 CC05 CC13 XA07 XA08 XA18 XA14 XA20

XA31 XA38 XA39 YA58 YA63

5F041 AA04 AA05 DA01 DA08 DA07 DA18 DA42 DA45 DA57 DA58

DB02 DB03 EE16 FF01 FF11